

## EQUIPEMENTS DE PROTECTION INDIVIDUELLE DE STRUCTURE LAMELLAIRE

L'invention se rapporte à un article constitué d'un film en matériau lamellaire jointif fin, imperméable aux produits chimiques et transformable en 3 dimensions, elle se rapporte également à de nouveaux équipements de protection individuelle destinés à la protection contre les produits chimiques et à un procédé pour leur fabrication.

Pour la protection des utilisateurs lors de la manipulation de produits chimiques dangereux, on utilise habituellement des matériaux multicouches qui comprennent au moins une couche d'un matériau imperméable auxdits produits chimiques, c'est-à-dire un matériau barrière. L'efficacité de l'effet barrière d'un matériau est déterminée par sa résistance à la perméation, qui est la mesure du temps que met un produit chimique donné à traverser le matériau. Les matériaux utilisés pour fabriquer des équipements de protection individuelle doivent en outre présenter une résistance mécanique et une résistance à la perforation suffisantes pour un usage courant, dans un laboratoire ou un atelier par exemple.

Il a notamment été proposé d'utiliser dans des films coextrudés un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH), de l'acétate de polyvinyle ou de l'alcool polyvinylique en tant que matériaux imperméables aux produits chimiques. On peut notamment se référer aux documents suivants : US-5,491,022 ; US-5,059,477 ; US-4,855,178 ; US-5,162,148. Pour pouvoir être utilisés en tant que couche barrière dans des gants ou des vêtements de protection, ces matériaux, de points de fusion élevés, sont recouverts sur leurs deux faces par des films de polyoléfines (tels que le polyéthylène ou le polypropylène). Les polyoléfines peuvent en effet être aisément thermosoudées et permettent donc l'assemblage de plusieurs pièces du multicouche polyoléfine/matériau barrière/polyoléfine de façon étanche. En outre, bien que les polyoléfines soient en général peu résistantes à la perméation, la présence de films de polyoléfines permet de protéger le matériau barrière des dégradations dues au milieu extérieur, qu'elles soient d'origine mécanique (contact avec des matériaux abrasifs ou présentant des aspérités) ou chimique (dégradations dues à des produits chimiques agressifs). Les films de polyoléfine permettent d'assurer une bonne protection contre l'eau sous toutes ses formes.

Les matériaux multicouches de protection contre les produits chimiques décrits ci-dessus présentent toutefois l'inconvénient de ne pouvoir être fabriqués que sous forme bidimensionnelle. En effet, ces matériaux multicouches sont difficilement thermoformables, c'est-à-dire déformés et courbés sous l'action de la chaleur, car un tel traitement entraînerait la formation, dans les régions du multicouche ayant été déformées, de régions où le matériau multicouche à effet barrière ne forme plus un réseau continu et perd donc ses propriétés de résistance à la perméation en ces régions.

La présentation des matériaux de protection contre les produits chimiques sous forme bidimensionnelle est particulièrement désavantageuse, en particulier dans le cas des gants : leur forme plate leur confère un manque d'ergonomie et n'est pas adaptée à la forme naturelle des mains de l'utilisateur. Leur manque d'ergonomie rend le port de ces gants particulièrement inconfortable et implique une perte de dextérité dans les gestes de l'utilisateur. En effet, ces gants bidimensionnels résistent aux mouvements de la main et donnent lieu à des zones de tension au niveau des pliures des doigts, de sorte qu'ils ne permettent pas à l'utilisateur d'effectuer des gestes minutieux et des manipulations précises.

Par ailleurs, on connaît, dans le domaine de l'emballage, des articles à structure lamellaire jointive constitués d'un mélange hétérogène d'une polyoléfine et d'un polymère incompatible avec cette polyoléfine, dispersé dans la polyoléfine à l'aide d'un matériau compatibilisant. Les propriétés barrières résultent de cette structuration particulière du mélange des deux polymères et le critère essentiel réside dans la jointivité des lamelles qui est un critère indispensable à l'obtention de bonnes propriétés barrières, comparables voire meilleures que celles des multicouches classiques. Le polymère dispersé dans la polyoléfine peut être un matériau barrière aux produits chimiques tel qu'un copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH). On peut se reporter aux documents suivants qui décrivent de tels articles : US-4,410,482 ; US-4,971,864 et J.B. Faisant *et al.* (*Polymer*, 1998, 39, n°3, 533-545).

Les articles fabriqués jusqu'à ce jour à partir de ces matériaux hétérogènes étaient des articles rigides ou semi rigides : des feuilles préparées par étirement du matériau, ou des articles d'emballage, bouteilles, containers.

Dans le cas des articles obtenus dans US-4,410,482, les articles tridimensionnels à structure lamellaire jointive sont préparés par extrusion soufflage mais leur épaisseur minimale est alors bien trop importante pour l'application recherchée. Dans le cas des films obtenus dans US-4,410,482, le passage dans une presse des films extrudés ne permet pas d'obtenir une structure lamellaire jointive.

Dans le cas des articles décrits par J.B. Faisant *et al.* (*Polymer*, 1998, 39, n°3, 533-545), ils sont fabriqués à partir d'une dispersion d'EVOH dans du polypropylène. Si l'auteur décrit des feuilles d'une épaisseur pouvant descendre jusqu'à 200 µm, le matériau employé ne confère pas auxdites feuilles une souplesse suffisante pour envisager leur utilisation dans des équipements de protection individuelle.

Le Brevet US-4,971,864 et la brochure SELAR®RB de DUPONT décrivent des articles fabriqués à partir d'une dispersion d'EVOH dans une polyoléfine qui peut être du polyéthylène. Ces articles peuvent être des feuilles préparées par étirement du matériau hétérogène ou des articles en 3 dimensions obtenus par extrusion soufflage. Toutefois, les articles décrits dans ces documents ont toujours une épaisseur supérieure à

500  $\mu\text{m}$ , ce qui est beaucoup trop pour un équipement de protection individuelle tel qu'un gant par exemple.

L'homme du métier qui applique un procédé de formage classique à des feuilles d'une dispersion d'EVOH dans une polyoléfine décrites dans US-4,971,864 pour  
5 obtenir un article comportant un thermoformage en 3 dimensions d'épaisseur inférieure à 200  $\mu\text{m}$  voit se développer une dégradation des propriétés barrières de cette feuille aux produits chimiques et en particulier aux solvants ce qui la rend impropre à une utilisation comme article de protection individuelle. En effet, la structure lamellaire jointive étant une structure thermodynamiquement instable, son chauffage conduit à une modification  
10 irréversible de la structure lamellaire jointive en une structure lamellaire non jointive, voire à une structure nodulaire.

Le document EP-0 189 270 décrit des articles faits en un mélange constitué d'une phase continue en polyoléfine et d'une phase discontinue choisie de façon à procurer au matériau les propriétés souhaitées, telles que des propriétés de barrière aux  
15 vapeurs.

Un agent de compatibilisation peut être employé. La phase discontinue peut être en polyamide ou en copolyamide, en polyester, polycarbonate, polystyrène, polyacrylonitrile, en copolymère d'éthylène et d'alcool polyvinylique.

Le procédé consiste à faire passer le mélange dans une extrudeuse  
20 tubulaire rotative de façon à améliorer la distribution de la phase discontinue dans la phase continue. Le matériau obtenu présente une structure lamellaire jointive. L'extrusion peut être suivie d'un soufflage par application d'une pression de gaz dans la gaine extrudée. La gaine de film extrudée peut également être soufflée dans un moule de façon à lui donner la forme souhaitée.

Toutefois, le soufflage dans un moule d'un film extrudé ne peut être  
25 employé pour l'obtention d'articles de faible épaisseur, sous peine de voir le film se fissurer et/ou de voir disparaître la jointivité de la structure lamellaire. Le procédé décrit dans ce document ne permet donc pas d'accéder à des articles de structure tridimensionnelle ayant la propriété d'être barrière aux solvants.

30 Le document US-5,338,502 décrit des articles obtenus par moulage à partir d'EVOH dans lequel est incorporée une polyoléfine et éventuellement d'un agent compatibilisant.

Les deux matières premières sont mélangées à l'état fondu. Le mélange est moulé sous la forme souhaitée, comme par exemple sous la forme d'un film, par  
35 extrusion. Ces articles sont imperméables aux gaz et peuvent ensuite être transformés par thermoformage. Les articles décrits dans ce document ne comportent pas une structure lamellaire et sont rigides. Leur imperméabilité aux solvants est insuffisante.

L'homme du métier ne pouvait prévoir à la lecture de cet art antérieur qu'il était possible de fabriquer des films à structure lamellaire jointive, imperméables aux produits chimiques, notamment aux solvants fins et transformables en 3 dimensions de façon à produire des articles à structure lamellaire jointive présentant une souplesse et une  
5 ergonomie suffisantes, et néanmoins des propriétés de barrière aux produits chimiques remarquables, permettant leur utilisation comme équipement de protection individuelle.

L'invention a par conséquent pour objet un procédé pour la fabrication d'un article à structure lamellaire jointive à partir d'un matériau hétérogène comprenant :

(a) une polyoléfine ou un mélange de polyoléfines  
10 (b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques, ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a)

(c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ;

15 ledit procédé comportant les étapes suivantes :

(i) mélange des constituants (a), (b) et (c),  
(ii) extrusion du mélange obtenu en (i) sous forme d'une gaine de film,  
(iii) étirement de la gaine de film obtenue en (ii) avantageusement par  
étirage soufflage et,

20 (v) thermoformage du film obtenu en (iii) à une température appropriée ;  
les étapes (iii) et (v) étant contrôlées de façon à ce que l'épaisseur de l'article soit en tous points comprise entre 60 et 190 µm, préférentiellement entre 80 et 160 µm, encore plus préférentiellement de 100 à 140 µm.

Selon l'invention, à l'étape (i), le mélange des composés (a), (b) et (c) se  
25 fait sans pré-mélange par voie fondue de ces trois composés.

Le composé (a) peut être du polyéthylène, du polypropylène, du polybutylène ou un copolymère de ces composés.

De préférence, selon l'invention, le composé (a) est du polyéthylène. Il peut être du polyéthylène de haute, moyenne ou basse densité. Avantageusement, on  
30 choisit un polyéthylène basse densité.

Le composé (b) peut être choisi parmi les polyamides, les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate, les polycarbonates, les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique, l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique.

35 Avantageusement, selon l'invention le composé (b) est un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique. De préférence, ce copolymère comprend 20 à 60% en masse d'unités éthylène par rapport à la masse totale du copolymère (b). Selon l'invention,

le copolymère (b) a un point de fusion supérieur d'au moins 5°C à celui de la polyoléfine (a), et encore plus préférentiellement supérieur de 10°C à celui de la polyoléfine (a).

De préférence, selon l'invention le compatibilisant (c) est une polyoléfine sur laquelle ont été greffés des motifs carboxyliques, c'est-à-dire des groupements choisis  
5 parmi les acides carboxyliques, les esters, les anhydrides et les sels d'acides carboxyliques.

Avantageusement selon l'invention le composé compatibilisant (c) est un polymère comportant un motif polyoléfinique sur lequel sont greffés des fragments anhydride cyclique, ledit motif polyoléfinique étant compatible avec la polyoléfine (a), les fragments anhydride cyclique étant en quantité telle que le pourcentage de fonctions  
10 carbonyle en poids par rapport au poids total du composé compatibilisant (c) est compris entre 0,1 et 4%.

Préférentiellement, dans le mélange des constituants (a), (b) et (c) ceux-ci sont introduits dans des quantités telles que : la polyoléfine (a) représente de 60 à 95% en poids du poids du mélange, de préférence de 70 à 90% ; le composé (b) représente de 2 à  
15 40% et de préférence de 3 à 20% et encore plus préférentiellement de 4 à 12% en poids du poids total du mélange ; le composé (c) étant introduit en quantité telle que le poids des fonctions carbonyle du composé (c) représente 0,14 à 0,6% du poids du composé (b).

En ce qui concerne les matériaux (a), (b) et (c) on pourra se reporter aux documents US-4,971,864 et US-4,410,482 qui en donnent une description détaillée.

20 Les films obtenus selon le procédé conforme à l'invention présentent une phase continue polyoléfinique dans laquelle sont dispersées de fines lamelles de matériau barrière (b), ces lamelles étant sensiblement parallèles et se chevauchant l'une l'autre.

Le procédé selon l'invention comporte les étapes suivantes :

(i) le mélange des constituants (a), (b) et (c) est fait par tous moyens  
25 connus de l'homme du métier de façon à ce que deux échantillons quelconques pris dans le mélange aient toujours sensiblement la même proportion des composés (a), (b) et (c).

On prévoit avantageusement de mélanger les composés (a), (b) et (c) sous forme de particules solides qui sont acheminées vers une vis d'extrusion.

De préférence on utilise un mélange de particules solides d'une taille  
30 allant de 0,5 à 10 mm, préférentiellement de 1 à 7 mm, encore plus préférentiellement de 2 à 4 mm. Le compatibilisant (c) peut être incorporé sous forme d'une poudre de façon à faciliter sa dispersion.

(ii) après avoir préparé un mélange homogène des trois composants, celui-ci est acheminé vers une extrudeuse dans laquelle il est porté à une température  
35 supérieure au point de fusion du composé (b).

Avantageusement on utilise une extrudeuse qui minimise le mélange des composés.

Dans le cas où le matériau (b) est de l'EVOH, la température d'extrusion du mélange est avantageusement choisie entre 195 et 240°C.

Le mélange est alors extrudé au travers d'une filière. Celle-ci est préférentiellement de type hélicoïdal à canaux rayonnants, ou de type plat.

5 La température au niveau de la filière est préférentiellement ajustée quelques degrés au dessus de la température de fusion du composé (b).

La vitesse de rotation de la vis d'extrusion peut être comprise entre 40 et 100 tours/minute, préférentiellement entre 60 et 100 tours/minute.

10 En sortie de filière on obtient un film d'épaisseur allant de 0,5 mm à 3 mm, préférentiellement de 0,5 mm à 2 mm.

A la sortie de l'extrudeuse le film est soufflé et étiré par étirage soufflage.

15 Le soufflage se fait sur la gaine de film fondue. On applique un taux de gonflage allant de 1 à 5 préférentiellement de 1,5 à 3 et un taux d'étirage allant de 1 à 5, préférentiellement de 2 à 4.

20 Le refroidissement du film constituant la gaine est fait par exposition à l'air, à l'eau ou à l'aide d'un rouleau, préférentiellement à l'air. Ce refroidissement est fait de manière contrôlée de façon à éviter une perte des propriétés barrières du film par rupture dans la structure du film. Les conditions de refroidissement sont adaptées en fonction des composés (a), (b) et (c), de leurs proportions dans le mélange et de l'épaisseur du film.

25 L'homme du métier ajustera la vitesse de refroidissement en procédant à des essais comme décrit dans les exemples : pour un mélange donné et une épaisseur de film donnée, il prépare plusieurs films avec une vitesse de refroidissement variable puis il mesure la perméabilité aux solvants des films refroidis afin d'ajuster au mieux ce paramètre à la nature du film. On obtient alors une gaine de film.

30 Le film obtenu par ce procédé est à la fois fin, résistant aux produits chimiques et transformable en 3 dimensions. Un tel film peut être utilisé tel quel, comme matériau de protection, par exemple sous forme d'une bâche ou d'un vêtement de protection.

Après cette étape d'étirement du film, celui-ci peut être thermoformé.

35 Conformément à l'invention, l'étirement du film et son thermoformage sont réalisés dans des conditions adaptées pour permettre l'obtention d'un article ayant des parois d'une épaisseur comprise entre 60 et 190  $\mu\text{m}$ , avantageusement de 80 à 160  $\mu\text{m}$ , encore plus avantageusement de 100 à 146  $\mu\text{m}$ .

L'homme du métier sait adapter, par de simples essais, les moyens connus pour l'étirement du film de façon à ajuster l'épaisseur de l'article final. Ces

adaptations consistent dans l'épaisseur de l'entrefer de la filière, le taux de gonflage et le taux d'étirage.

Le thermoformage également désigné formage consiste à créer des zones formant un relief par rapport à la structure plane initiale du film. Par exemple, il peut être  
5 utilisé pour créer des zones d'aisance sur un article de protection individuelle tel qu'un gant de façon à rendre celui-ci plus ergonomique et à favoriser la mobilité des doigts et le mouvement de préhension.

Le formage est réalisé par l'utilisation d'un moule de forme appropriée en fonction de l'article que l'on souhaite fabriquer, ce moule est chauffé à une température  
10 suffisante pour permettre le formage du film mais pas trop élevée pour éviter une détérioration de la structure lamellaire jointive.

Le thermoformage est la combinaison d'un préchauffage à une certaine température du film et d'un formage du film préchauffé sur un moule.

Le préchauffage doit être réalisé à une température comprise entre la  
15 température de transition vitreuse de la phase barrière et la température de fusion de la matrice, pour éviter toute diminution des propriétés barrières du film qui sont constatées si le préchauffage est réalisé en dehors de cette zone de température.

Par exemple, dans le cas d'un polymère d'EVOH dispersé dans du polyéthylène basse densité, la température de préchauffage est choisie entre 80 et 120°C et  
20 plus avantageusement entre 90 et 110°C et on utilise avantageusement un moule chauffé à une température comprise entre 50 et 80°C.

De façon surprenante, si la température de préchauffage est supérieure à la température de transition vitreuse de la phase barrière et supérieure également à la température de fusion de la polyoléfine, alors les lamelles constitutives de la phase barrière  
25 se rétractent spontanément et on observe alors une autodestruction de la structure lamellaire jointive qui perd ensuite ses propriétés d'imperméabilité. Il est donc nécessaire de préchauffer le film entre ces deux températures critiques (température de transition vitreuse de la phase dispersée et température de fusion de la polyoléfine) et préférentiellement à une température inférieure de 5 à 15°C à la température de fusion de  
30 la polyoléfine dans le cas du mélange de polyéthylène basse densité et d'EVOH.

Selon une autre variante de l'invention, le procédé comporte en outre entre les étapes (iii) et (v) une étape (iv) de complexage. Celle-ci consiste à ajouter sur une face du film un non tissé à base d'un polymère compatible avec le polymère (a). Dans le cas où (a) est un polyéthylène basse densité, on choisit préférentiellement un non tissé à  
35 base de polyéthylène.

Le non tissé est avantageusement choisi de telle sorte qu'il ait une température de fusion proche de la température de fusion de la polyoléfine et légèrement supérieure à la température de fusion de la polyoléfine de façon à permettre un complexage

du film à structure lamellaire jointive et du non tissé par thermocollage sans entraîner la dégradation de la structure du non tissé. On peut également utiliser un adhésif à point de fusion légèrement inférieur à celui de la polyoléfine.

Par exemple, dans le cas d'un complexage avec un film à structure lamellaire de PE et d'EVOH, on utilise préférentiellement un non-tissé à base de PE haute densité et un adhésif de type polyoléfine Surlyn à point de fusion égal à 97°C.

Le complexage peut être fait à l'issue de l'étape (iii).

Enfin, pour la fabrication d'articles de protection individuelle, le procédé de l'invention peut en outre prévoir une étape (vi) de soudage : de façon connue, deux films de matériau lamellaire, éventuellement complexés par un non tissé, sont soudés par impulsion thermique ou par soudage laser.

Les étapes de soudage et/ou de formage permettent, à partir d'un film, d'accéder à des produits ayant une structure tridimensionnelle, souples et ergonomiques. En outre, ces produits sont dotés de propriétés de barrière aux produits chimiques de façon générale et aux solvants en particulier.

Un autre objet de l'invention est constitué des articles de protection individuelle, dont les parois sont en un matériau constitué :

(a) d'une phase continue en polyoléfine dans laquelle est dispersé,  
(b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a), et

(c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ; une partie au moins de cet article étant thermoformée, ce matériau étant doté d'une épaisseur allant de 60 µm à 190 µm, préférentiellement entre 80 et 160 µm et plus préférentiellement de 100 à 140 µm.

Les articles conformes à l'invention peuvent être de forme et de format variés : il peut s'agir par exemple de gants, de surbottes, de combinaisons, de cagoules, de housses ou de bâches.

Le caractère lamellaire jointif du matériau de l'invention peut être observé par microscopie. Il peut également être évalué par la mesure de la perméabilité à l'hélium.

La visualisation de la structure lamellaire des films et produits 3D à hautes propriétés barrières est délicate et longue. Une mesure originale de la perméabilité des films à l'hélium a été mise en place et une bonne corrélation a été observée entre les valeurs mesurées et la structure des films testés. L'hélium est un gaz caractérisé par une grande vitesse de solubilisation dans les polymères par comparaison avec celle des liquides, solvants, acides et bases. Cette technique permet de différencier rapidement la



présence d'une structure lamellaire jointive, d'une structure lamellaire simple non jointive, et d'une structure nodulaire.

Suivant la méthode d'évaluation employée dans l'invention on procède à la mesure de la perméabilité à l'hélium du matériau préparé par le procédé de l'invention et d'un film de même épaisseur constitué de polyoléfine (a). Le rapport des perméabilités du matériau de l'invention et de la polyoléfine (a) est appelé facteur d'amélioration des propriétés barrières vis-à-vis de l'hélium.

On constate que selon le procédé de l'invention, on obtient des matériaux dotés d'un facteur d'amélioration supérieur ou égal à 3, de préférence supérieur ou égal à 4, encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 5.

Ce test de perméabilité à l'hélium permet de prédire avec une très bonne fiabilité la qualité de barrière aux solvants du matériau de l'invention.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples qui vont suivre et qui sont destinés à l'illustrer.

#### EXEMPLES :

Les tests de résistance à la perméation des produits chimiques ont été faits suivant la norme NF EN 374-3.

### Exemple 1 : Fabrication d'un gant de protection individuelle

#### I Fabrication du film

##### 1) Structure lamellaire jointive et continue

Les films sont fabriqués à partir d'un mélange de polymères déterminé et dans les conditions spécifiées ci-dessous, qui permettent l'obtention d'une structure dite « lamellaire » jointive et continue. Cette continuité ou jointivité est essentielle pour l'obtention des propriétés barrières désirées. La structure lamellaire est une structure composée d'une matrice de PE dans laquelle l'EVOH se trouve sous forme d'une multitude de couches fines sensiblement parallèles qui se chevauchent.

##### 2) Mélange et polymères constitutifs

Le mélange est à base de :

- PE basse densité référence 1008 FE 24 commercialisé par ATOFINA,
- EVOH référence L101 commercialisé par MITSUI,
- Compatibilisant référence SELAR® A100 commercialisé par Dupont De Nemours.

Ces polymères ont été choisis selon les critères qui suivent :

- le PE en tant que polyoléfine pour sa bonne résistance aux produits chimiques et son imperméabilité à la vapeur d'eau et plus particulièrement le PE basse densité radicalaire pour le confort qu'il procure en comparaison de celui du PE haute densité et de celui du polypropylène plus rigide,

- l'EVOH L101 pour ses hautes propriétés barrières (grade à taux maximal d'alcool vinylique),

- le SELAR® A100 comme compatibilisant pour l'obtention de corps creux épais à structure lamellaire d'EVOH dans une polyoléfine.

5 Les proportions utilisées dans ce mélange sont les suivantes (en poids par rapport au poids total du mélange) :

- 88 % de PE 1008FE24,

- 6% d'EVOH L101,

- 6% de SELAR® A100.

10 3) Séchage et préparation du mélange

Le mélange des 3 composants est initialement préparé par la méthode dite « au tonneau », après séchage préalable de l'EVOH seul ou du mélange EVOH-SELAR à 80 °C pendant 4 heures dans une étuve ventilée.

4) Procédé de fabrication des films

15 Les films sont fabriqués par le procédé d'extrusion équipé d'un outillage de soufflage de gaine. L'extrusion est un procédé qui, moyennant une adaptation des conditions de transformation et des outillages (Cf paragraphe 5), permet l'obtention d'une structure lamellaire continue en sortie de la filière.

Pour la fabrication des films, on utilise préférentiellement le procédé d'extrusion soufflage qui permet de conserver la continuité de la structure lamellaire jointive grâce à :

- un refroidissement suffisamment rapide pour éviter une « relaxation de la structure lamellaire continue » en une structure lamellaire non jointive, voire pour des temps de refroidissement plus importants en une structure fibrillaire puis nodulaire,

25 - un bi-étirage qui semble être préférable à un monoétirage pour la conservation de la dite structure. Le monoétirage seul conduit à des taux d'étirages longitudinaux trop importants pour l'obtention de l'épaisseur désirée, alors que la combinaison d'un étirage latéral (gonflage) associé à un étirage longitudinal permet de diminuer l'importance de ce dernier et ainsi permet de conserver la continuité de la structure lamellaire.

30 5) Conditions matérielles

Extrudeuse :

L'extrudeuse utilisée est une extrudeuse de marque MAPRE caractérisée par un diamètre D de 30 millimètres et une longueur de 33D, la culasse du fourreau étant rainurée.

35 La vis d'extrusion doit être de profil peu sévère pour minimiser le mélangeage des différents polymères et ne doit pas comporter d'éléments additionnels de malaxage. Elle doit être de forme classique à trois zones simples.

Filière :

La filière est préférentiellement du type hélicoïdal à canaux rayonnants, afin d'éviter la présence de lignes de soudure préjudiciables à la qualité mécanique du film (filière à ailettes) ou la génération de zones de très faible épaisseur (filière à alimentation latérale).

Elle est constituée d'un poinçon de diamètre 50 millimètres et l'épaisseur de l'entrefer présente une valeur classique de 0,8 millimètres. La hauteur de l'élément d'homogénéisation est égale à celle de l'élément comprenant les canaux hélicoïdaux.

Températures, vitesse de rotation de la vis et refroidissement :

Les températures requises au niveau de la filière sont comprises entre 190°C et 215°C et avantageusement égale à 197°C. La vitesse de rotation de la vis peut être comprise entre 40 et 80 tours/minute mais elle est idéalement fixée à 60 tours/minute.

Les conditions de refroidissement :

Le refroidissement est réalisé par l'intermédiaire d'un ensemble classique de refroidissement comprenant un anneau de soufflage alimenté par six arrivées d'air généré par un ventilateur. Le débit d'air de sortie du ventilateur est réglable par le biais de la trappe du ventilateur et la position de l'iris central va permettre de régler la pression d'air de soufflage. Pour la fabrication du film selon l'invention, l'iris est placé en position basse afin d'augmenter la pression d'air de refroidissement et le débit du ventilateur est en position intermédiaire. Dans ces conditions, le gonflage de la gaine est réalisé dès la sortie de la filière et un débit d'air suffisant permet alors de refroidir le plus rapidement possible la gaine ainsi formée évitant ainsi une éventuelle relaxation de sa microstructure.

Le réglage des paramètres est évalué par la mesure de perméabilité du film en sortie de machine (test de perméation au tétrahydrofurane et au toluène) suivant la méthode décrite ci-dessous.

Gonflage et étirage :

Le taux de gonflage de la gaine est idéalement égal à 1,9. Il correspond sur la machine au taux de gonflage quasi maximal admissible pour ce type de mélange avec la filière utilisée.

L'étirage est également un paramètre important. Il conditionne l'épaisseur du film et le taux d'étirage utilisé était de 2,9 pour l'obtention d'un film dont l'épaisseur minimale locale est de 120 micromètres et l'épaisseur moyenne de 140  $\mu\text{m}$ .

II COMPLEXAGE ET FORMAGE

Le complexage et le formage sont deux phases de la fabrication des gants qui doivent contribuer à améliorer leur confort. Les essais n'ont pas été réalisés sur des gants mais sur des petites surfaces permettant la mesure de leurs propriétés barrières (surface de 23.7  $\text{cm}^2$  au maximum).

Le complexage consiste à ajouter sur la face interne du gant un non-tissé. Ce non-tissé est à base de polyéthylène.

La nature du non-tissé a été retenue selon les critères qui suivent :

- une température de fusion proche de la température de fusion du film barrière égale à 110°C afin de permettre un collage à température relativement proche de celle du film barrière dans le but d'éviter de le dégrader,
- une température de fusion toutefois légèrement supérieure à celle du film barrière afin de permettre un complexage par thermocollage à une température ne conduisant pas à la fusion du non-tissé.

Les seuls non-tissés satisfaisant ces exigences sont des non-tissés de polyéthylène haute densité dont la température de fusion est de 130°C.

L'adhésion non-tissé – film barrière est assurée par un film fin (environ 10 à 20 micromètres d'épaisseur) de Surlyn 1652® (résine ionomère commercialisée par Du Pont de Nemours) dont l'avantage est la faible température de fusion (97°C), inférieure à celle du film barrière. Ceci permet une adhésion suffisante du non-tissé sur le film barrière sans modification des propriétés barrières du film et sans filmification du non-tissé.

Le procédé de complexage retenu est un procédé de thermocollage entre deux plateaux chauffants, à une température comprise entre 95°C et 105°C, soit une température inférieure de 5 à 15°C à celle de la température de fusion de la polyoléfine.

Le formage est utilisé pour ajouter des « bosses d'aisance » sur le dos du gant. Le procédé proposé permet de réaliser simultanément le complexage et le formage. Le schéma de principe du procédé de complexage-formage est décrit par les figures 1 à 3 :

- le complexe est placé entre deux cadres (figure 1),
- le préchauffage du complexe non adhérisé est réalisé entre deux plateaux chauffants qui permettent une régulation de la température de formage à +/- 2°C près (figure 2). La température de chauffage est comprise entre 90°C et 105°C ;
- les moules sont chauffés à une température comprise entre 50 et 70°C et appliqués sur le complexe (figure 3).

### III SOUDAGE

Le soudage est l'ultime étape de fabrication des gants.

Il a été fait de façon classique par la technique de soudage par impulsion thermique réalisée à la pince.

On obtient un produit ayant la forme générale d'un gant et qui présente des bosses d'aisance aux articulations, au dos du gant. Les propriétés de résistance à la perméation par des produits chimiques ont été testées suivant la méthode décrite ci-dessous et ont donné les résultats résumés dans le tableau I :

### **METHODE DE MESURES DE PERMEABILITE**

- Solvants testés

Tétrahydrofurane (THF)

Méthyl éthyl cétone (MEC)

Dichlorométhane (DCM)

5

Toluène

Diméthylformamide (DMF)

Diéthylamine (DEA)

- Norme utilisé :

NF EN 374-3

10

- Equipements utilisés pour la perméabilité

Cellule de perméation normée et composée de 2 parties entre lesquelles est placé l'échantillon à tester.

Première partie : contenant le produit chimique d'essai (ici un solvant)

Deuxième partie : compartiment collecteur où s'effectue la mesure.

15

Chromatographe : Modèle HP 5890

Température du four à 60°C

Colonne : capillaire **HP1**

30m x 0.53mm x 0.88µm df

phase stationnaire apolaire (méthyl silicone)

20

utilisé pour THF, MEC, DCM, Toluène

Colonne : capillaire **VOCOL**

30m x 0.53mm x 3µm df

utilisé pour DEA, DMF

Gaz vecteur : Hélium débit de la colonne 20ml/min

25

débit de balayage 100ml/min

injecteur split/splitless utilisé en splitless à 150°C

température en isotherme à 60°C pour le THF, MEC,

DCM, Toluène, DEA

température en isotherme à 100°C pour le DMF.

30

FID H<sub>2</sub>(Détecteur à Ionisation par Flamme)

Température du détecteur à 250°C

Pression arrivée Hydrogène 2Bars

Pression arrivée Air comprimée 4Bars

Boucles d'injection : Valco Instruments Co. Inc. (VICI)

35

Injection tous les 2 minutes grâce au temporisateur.

Bain thermostaté : Haake

Température essai à 23 ± 1°C

- Durée des analyses : 4 Heures.

**MESURES DE PERMEABILITE****- Acides et bases testés**

Acide chlorhydrique à 35%

Acide nitrique à 52.5%

5 Acide sulfurique à 95%

Acide orthophosphorique à 85%

Acide acétique à 100%

Soude à 50%

**- Norme utilisée :**

10 NF EN 374-3

**- Appareillage :**

Cellule de perméation normée et composée de 2 parties entre lesquelles est placé l'échantillon à tester. La première partie contient le produit chimique (ici acide ou base) et la deuxième de l'eau dans laquelle est réalisée la mesure de conductivité

15 (compartiment collecteur).

Conductimètre Radiometer CDM 230

Sonde du conductimètre stockée dans de l'eau.

Logiciel Measure for windows de National Instrument.

Système de protection optoélectronique entre le conductimètre et le PC.

20 **- Préparations préliminaires :**

Solution de calibration KCl 0.01 M

Solutions étalons préparées dans l'EAU (1/4 eau osmosée et 3/4 eau Ultra

Pure(UP))

- **Durée des analyses :** 4 Heures.

25 **- Evaluation du comportement imperméable du film**

Un film est dit imperméable si son temps de claquage, temps écoulé entre le moment où le film est mis en contact avec le produit chimique et le moment où la mesure de conductivité permet de mettre en évidence un flux de perméation de 1  $\mu\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$ , est supérieur à 4 heures.

30 **MESURE DE PERMEABILITE A L'HELIUM**

**- Principe :**

L'appareillage de mesure de la perméabilité à l'hélium de films se compose :

35 - d'un détecteur d'hélium Adixen (ALCATEL) fonctionnant en mode reniflage de référence ASM 142,

- d'une cellule de mesure de surface 23,76  $\text{cm}^2$  composée de deux demi-parties en verre et d'un joint en élastomère,

- d'un dispositif de circulation d'hélium permettant de saturer une des deux demi-cellules d'hélium à la pression atmosphérique,
- d'un dispositif de circulation d'azote permettant de véhiculer l'hélium qui a traversé le film jusqu'au détecteur d'hélium sans perte de charge grâce à l'ajustement du débit d'azote et du débit de reniflage de 60 ml/min,
- d'un débitmètre pour imposer à tout moment un débit d'azote de 60 ml/min.

Pour éviter des pollutions par l'hélium au niveau du détecteur lors du changement d'échantillons, la cellule de mesure est placée préférentiellement sous une hotte et les connexions gaz sont réalisées en polyamide ou de préférence en inox.

Un enregistreur associé au détecteur d'hélium permet d'enregistrer l'évolution au cours du temps du signal brut noté S en mBar.l/s qui équivaut au flux instantané d'hélium. Une courbe type montrant le régime de solubilisation de l'hélium dans le matériau (augmentation rapide du signal S suite à l'ouverture de la vanne d'hélium) puis le régime de la diffusion (stabilisation du signal S) est présentée sur la figure 4.

Le signal de départ est égal à la valeur d'hélium de l'air soit  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar.l/s

La mesure de la perméabilité à l'hélium donnée dans la suite en  $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$  est obtenue par le biais du signal S obtenu dans le régime de diffusion.

Pour passer du signal S mesuré à l'équilibre en mbar.l/s à la perméabilité en  $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{m}^2 \cdot \text{jour} \cdot \text{bar}$ , il suffit de multiplier le signal mesuré par  $24 \times 3600$  pour passer des secondes en jour, de le multiplier également par l'épaisseur du film en cm et de le diviser par la surface de la cellule en  $\text{m}^2$ . Dans le cas de la cellule en verre, en ne tenant pas compte de l'épaisseur du film, le facteur est égal à 36363636 soit

$$P = 36363636 \cdot S \cdot e \text{ avec } e \text{ l'épaisseur en cm et } S \text{ le signal en mbar.l/s.}$$

Cette technique a été initialement mise au point sur des films de polyéthylène vierge et de PVC dont on peut trouver des valeurs dans la bibliographie et a conduit à la mise au point d'un mode opératoire de calibration du détecteur.

Le choix de mesurer la perméation de l'hélium est justifié par quatre avantages majeurs :

- 1) l'hélium est une molécule qui présente une vitesse de solubilisation très élevée et qui doit ainsi permettre de réduire les temps de mesure en comparaison des temps de mesure aux solvants, l'objectif n'étant que de vérifier la présence de la structure lamellaire jointive par la diffusion dans le matériau,

2) l'hélium est très peu présent dans l'air (5 ppm), ainsi les mesures sont peu perturbées et les montages sont simplifiés,

3) sa présence dans l'air va permettre une calibration de la mesure,

4) il existe des détecteurs d'hélium (spectrophotomètre de masse calé sur la bande hélium) très sensibles, directement aptes à être utilisés.

- Application de la mesure de la perméabilité à l'hélium à la validation des films et des produits 3D

En fonction des conditions de transformation (caractéristiques de l'extrudeuse, paramètres d'extrusion, caractéristiques du refroidissement), trois types de structure peuvent être mises en évidence :

- la structure lamellaire jointive ou référence,
- la structure lamellaire non jointive appelée structure lamellaire,
- la structure nodulaire,

qui sont représentées schématiquement sur la figure 5.

On observe par microscopie sur la figure 7 le film obtenu conformément à l'invention (exemple 1).

EXEMPLE 2 (comparatif) :

On prépare un film avec les mêmes constituants qu'au paragraphe I ci-dessus, mais à la différence de l'exemple 1, l'incorporation des granulés dans la trémie de l'extrudeuse n'est pas directe mais est réalisée après prémélangeage bivis à l'état fondu des trois granulés. Cette opération est menée dans une extrudeuse bivis CLEXTAL BC21 comportant des éléments de malaxage associés à des pas inverses pour optimiser le mélangeage, à une température de 200°C.

Le film est ensuite extrudé de la même façon et avec les mêmes paramètres que dans l'exemple 1.

On observe en microscopie optique, que cette fois, la phase dispersée ne se trouve pas sous forme de lamelles mais qu'elle se trouve sous forme de nodules de quelques micromètres de diamètre. Le mélange est dit à structure nodulaire.

La figure 6 permet de visualiser cette structure.

EXEMPLE 3 (comparatif) :

Le film de cet exemple est issu du film de l'exemple 1. on prend le film de l'exemple 1 ( non complexé, non thermoformé et non soudé) et on le préchauffe à une température de 130°C avant de le former, soit à une température supérieure de 30°C à la température de fusion du polyéthylène de la matrice.

EXEMPLE 4 (comparatif) :



On fabrique un film de polyéthylène seul (PE 1008FE24 du mélange) selon les conditions d'extrusion soufflage du film de l'exemple 1, ce film servant de témoin pour la comparaison des résultats.

## 5 BILAN DES EXEMPLES

Les mesures de la perméabilité à l'hélium de ces différents films et leur perméabilité aux solvants figurent dans le tableau II.

exem ple	structure	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Perméabilité ( $\text{cm}^3.\text{cm}/\text{m}^2.\text{jour}.\text{bar}$ )	Facteur d'amélioration par rapport au polyéthylène	Temps de claquage en min au THF*	Temps de claquage en min au Toluène
1	Lamellaire jointif	130	10	4	> 240	> 240
2	Nodulaire	140-150	40 à 44	1	~ 10	~ 5
3	Lamellaire non jointif	120-190	14 à 20	2 à 3	entre 20 et 80	~ 40
4	Témoin polyéthylène	100	42	1	~ 10	~ 5

Tableau II

\* : THF = tétrahydrofurane

Le temps de claquage d'un film est le temps entre le moment où le film est mis en contact avec le solvant et le moment où le chromatographe détecte un flux de perméation de  $1 \mu\text{g}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ .

La surface du film en contact avec le solvant étant de  $23,76 \text{ cm}^2$  et le débit d'hélium dans la cellule étant de  $100 \text{ ml}.\text{min}^{-1}$ , le temps de claquage du film est donc évalué au moment où le flux de perméation atteint une valeur de  $0,237 \text{ g}.\text{ml}^{-1}$ .

Les forts écarts de temps de claquage s'expliquent par les fortes variations locales d'épaisseur des films.

La valeur de perméabilité à l'hélium d'un film de polyéthylène base densité de 100 m d'épaisseur obtenu par soufflage de gaine est d'environ  $40 \text{ cm}^3.\text{cm}/\text{m}^2.\text{jour}.\text{bar}$ .

On constate des différences de valeurs de la perméabilité à l'hélium selon la structure du film de mélange.

Le film nodulaire présente une valeur quasiment égale à celle du polyéthylène du mélange.

5 Le film à structure lamellaire non jointive présente une valeur intermédiaire entre celle du film nodulaire et celle du film lamellaire jointif. Ceci s'explique aisément par le fait que les lamelles sont non jointives et que leur rôle ne se limite qu'à réaliser des obstacles à la diffusion qui vont augmenter le chemin et donc le temps de diffusion.

10 En ce qui concerne le film à structure lamellaire jointive, sa valeur de perméabilité à l'hélium est divisée par un rapport de 4 par rapport à celle d'un film de PE ou d'un mélange nodulaire.

Perméation Acide - Base					
Epaisseur en $\mu\text{m}$	Produit chimique	Comportement	Conductivité initiale en $\mu\text{S/cm}$	Conductivité finale en $\mu\text{S/cm}$	Flux final en $\mu\text{g/min/cm}^2$
140 $\pm$ 20	Acide chlorhydrique à 35%	impermeable	11,1	15,5	0,022
	Acide nitrique à 52,5%	impermeable	11,4	13,6	0,030
	Acide sulfurique à 95%	impermeable	10,9	11,6	0,041
	Acide orthophosphorique à 85%	impermeable	9,7	11,2	0,72
	Acide acétique à 100%	impermeable	9,8	14,1	0,417
	Soude à 50%	impermeable	8,2	9,3	0,033
Perméation Solvant					
Epaisseur en $\mu\text{m}$	Produit chimique	Comportement	Flux final en $\mu\text{g/min/cm}^2$		Etat du film
140 $\pm$ 20	Dichlorométhane (1)	impermeable	0,101		Aucune modification
	Dichlorométhane (2)	impermeable	0,067		Aucune modification
	Méthyl Ethyl Cétone (1)	impermeable	0,000		Aucune modification
	Méthyl Ethyl Cétone (2)	impermeable	0,000		Aucune modification
	Tétrahydrofurane (1)	impermeable	0,034		Aucune modification
	Tétrahydrofurane (2)	impermeable	0,017		Aucune modification
	Toluène (1)	impermeable	0,417		Aucune modification
	Toluène (2)	impermeable	0,000		Aucune modification
	Diéthylamine (1)	impermeable	0,400		Aucune modification
	Diéthylamine (2)	impermeable	0,686		Aucune modification
	Diméthylformamide (1)	impermeable	0,000		Aucune modification
	Diméthylformamide (2)	impermeable	0,000		Aucune modification

TABLEAU I

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un article de protection à structure lamellaire jointive à partir d'un matériau hétérogène comprenant :

- 5 (a) une polyoléfine ou un mélange de polyoléfines  
(b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques, ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a)  
(c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du  
10 matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ;  
ledit procédé comportant les étapes suivantes :  
(i) mélange des constituants (a), (b) et (c),  
(ii) extrusion du mélange obtenu en (i) sous forme d'une gaine de film,  
(iii) étirement de la gaine de film obtenue en (ii) et,  
15 (v) thermoformage du film obtenu en (iii) ;  
les étapes (iii) et (v) étant contrôlées de façon à ce que l'épaisseur de l'article soit en tous points comprise entre 60 et 190 µm.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé (a) est du polyéthylène.

- 20 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composé (b) est choisi parmi les polyamides, les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate, les polycarbonates, les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique, l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique.

- 25 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé (b) est un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 précédentes, caractérisé en ce que le compatibilisant (c) est une polyoléfine sur laquelle ont été greffés des motifs carboxyliques.

- 30 6. Procédé selon la revendications 5, caractérisé en ce que le composé compatibilisant (c) est un polymère comportant un motif polyoléfinique sur lequel sont greffés des fragments anhydride cyclique, ledit motif polyoléfinique étant compatible avec la polyoléfine (a), les fragments anhydride cyclique étant en quantité telle que le pourcentage de fonctions carbonyle en poids par rapport au poids total du composé compatibilisant (c) est compris entre 0,1 et 4%.

- 35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les constituants (a), (b) et (c) sont introduits dans des quantités telles que : la polyoléfine (a) représente de 60 à 95% en poids du poids du mélange, de préférence de 70 à 90% ; le composé (b) représente de 2 à 40% et de préférence de 3 à 20% et encore plus

préférentiellement de 4 à 12% en poids du poids total du mélange ; le composé (c) est introduit en quantité telle que le poids des fonctions carbonyle du composé (c) représente 0,14 à 0,6% du poids du composé (b).

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 précédentes, caractérisé en ce que pour le mélange (i) des composés (a) et (b), on utilise des particules solides d'une taille allant de 0,5 à 10 mm, préférentiellement de 1 à 7 mm, encore plus préférentiellement de 2 à 4 mm.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 précédentes, caractérisé en ce qu'à l'étape (ii), après avoir préparé un mélange homogène des trois  
10 composants, celui-ci est acheminé vers une extrudeuse dans laquelle il est porté à une température supérieure au point de fusion du composé (b).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 précédentes, caractérisé en ce qu'à l'étape (ii), le mélange est extrudé au travers d'une filière de type hélicoïdal à canaux rayonnants ou de type plat.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en qu'à l'étape (iii) l'étirement de la gaine se fait par étirage soufflage.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'étirement de la gaine de film refroidie se fait avec un taux de gonflage allant de 1 à 5 préférentiellement de 1,5 à 3 et un taux d'étirage de 1 à 5 préférentiellement de 2 à 4.

20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comporte en outre entre les étapes (iii) et (v) une étape (iv) de complexage avec un non tissé à base d'un polymère compatible avec le polymère (a).

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape (vi) de soudage.

25 15. Article de protection individuelle, dont les parois sont en un matériau constitué :

(a) d'une phase continue en polyoléfine dans laquelle est dispersé,

30 (b) au moins un matériau formant barrière aux produits chimiques ce matériau ayant un point de fusion supérieur d'au moins 5°C au point de fusion de la polyoléfine (a), et

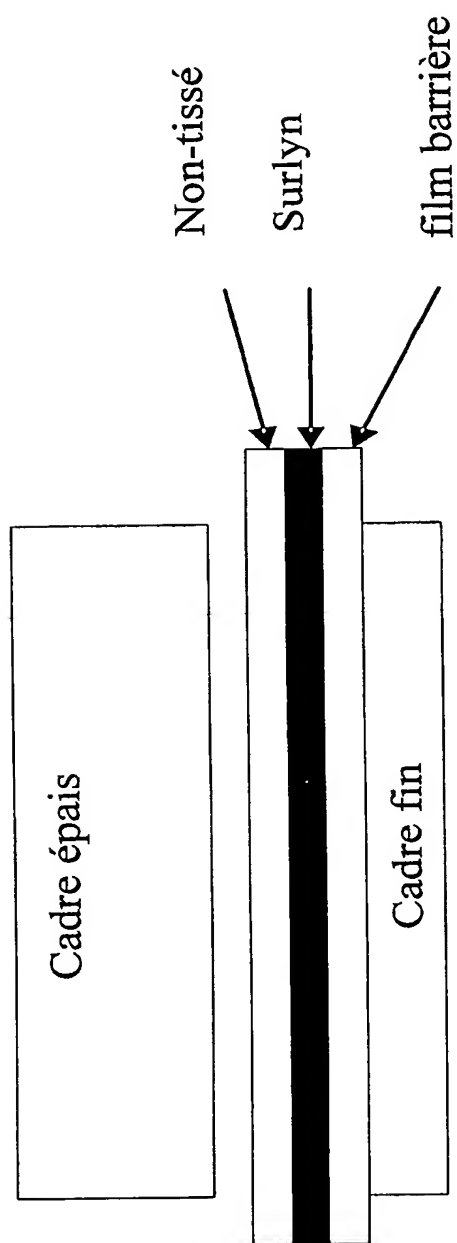
(c) au moins un agent compatibilisant permettant la dispersion du matériau barrière (b) dans la polyoléfine (a) ; une partie au moins de cet article étant thermoformée,

ce matériau étant doté d'une épaisseur allant de 60 µm à 190 µm.

35 16. Article selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il a la forme d'un gant, d'une surbotte, d'une combinaison, d'une cagoule, d'une housse, d'une bâche.

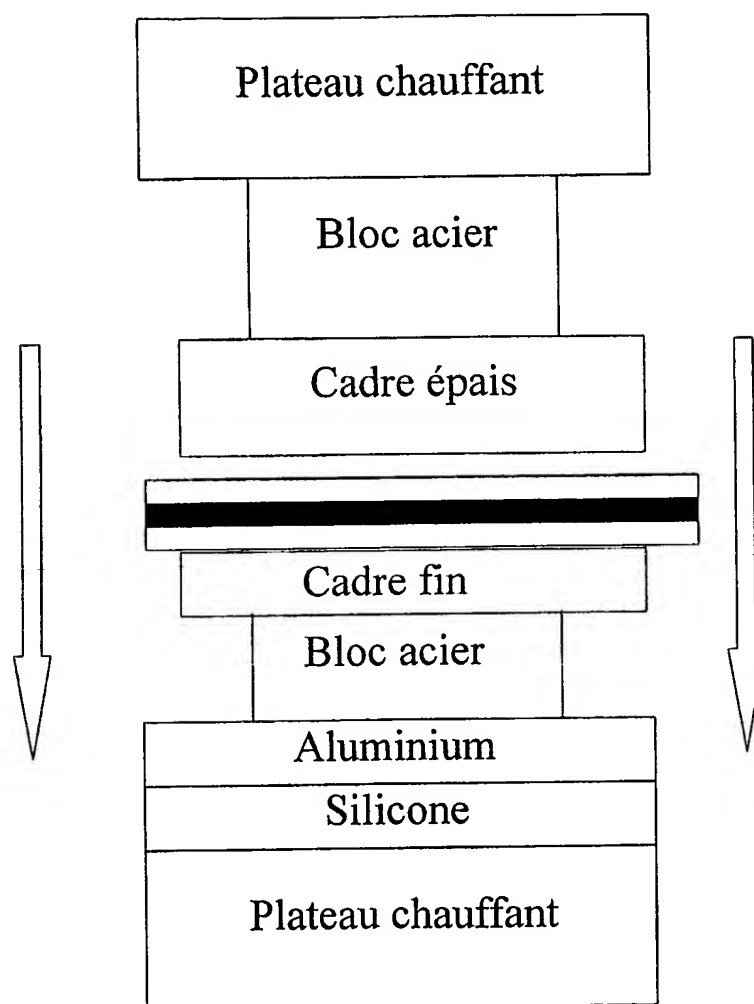
17. Article selon la revendication 18, caractérisé en ce que le matériau dont il est constitué est doté d'un facteur d'amélioration de la perméabilité à l'hélium, par rapport à la polyoléfine (a) supérieur ou égal à 4

1/5



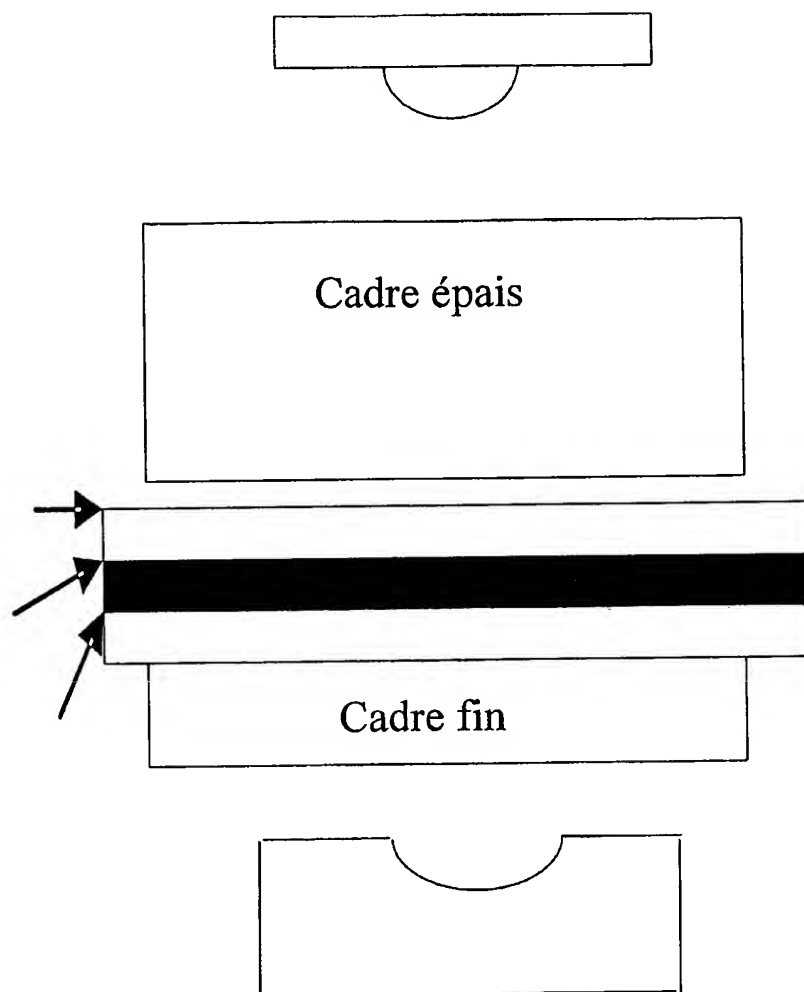
**FIGURE 1** : Préparation du système cadres et complexes

2/5

**FIGURE 2 : Chauffage du complexe**

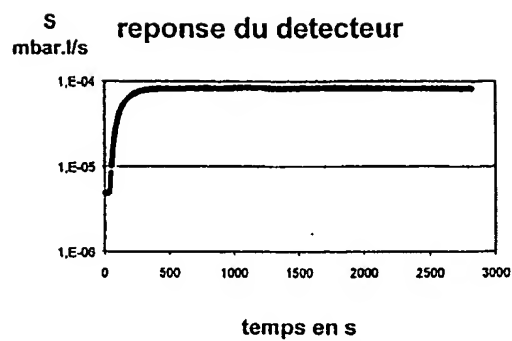


3/5

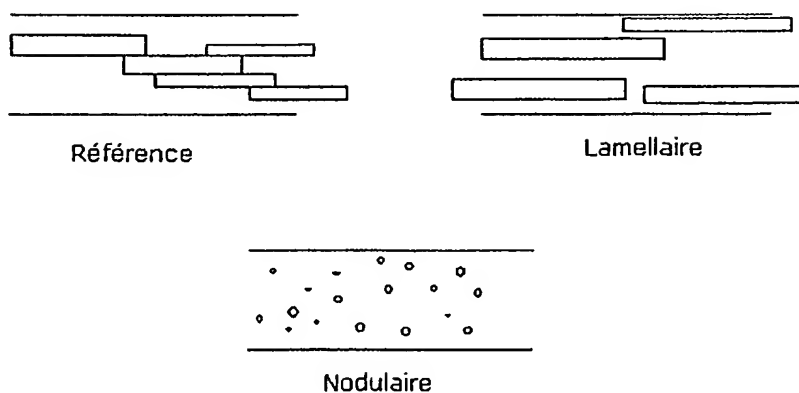


**FIGURE 3** : Formage du complexe

4/5



**FIGURE 4 :** Evolution du signal S lu sur le détecteur d'hélium après ouverture de la vanne d'hélium

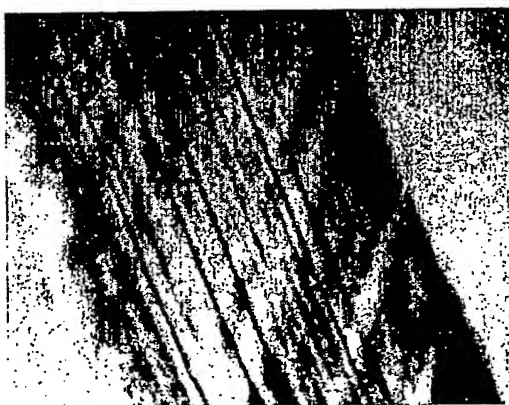


**FIGURE 5 :** Structures schématiques des films

5/5



**FIGURE 6 :** Visualisation des nodules dans une matrice



**FIGURE 7 :** Visualisation de lamelles jointives

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/000099

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 A41D19/00 B29C49/00 B29C47/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A41D B29C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 338 502 A (MORIYAMA TAKAMASA ET AL) 16 août 1994 (1994-08-16) cité dans la demande revendications 1,2; exemple 1	1-17
A	EP 0 189 270 A (MOBIL OIL CORP) 30 juillet 1986 (1986-07-30) cité dans la demande page 5, ligne 15 - ligne 16 page 6, ligne 16 page 7, ligne 15 - ligne 16 page 7, ligne 23 - ligne 25 page 10, ligne 17 - ligne 19 page 13, ligne 12 - ligne 22 page 14, ligne 24 - ligne 27 ----- -/--	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 20 mai 2005		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/06/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Attalla, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2005/000099

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 4 410 482 A (SUBRAMANIAN PALLATHERI M) 18 octobre 1983 (1983-10-18) cité dans la demande colonne 2, ligne 61 - ligne 64 colonne 10, ligne 32 - ligne 35 colonne 10, ligne 46 - ligne 47; exemple 11</p>	1-17
A	<p>FAISANT J B ET AL: "Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 39, no. 3, 1998, pages 533-545, XP004098583 ISSN: 0032-3861 cité dans la demande figure 2</p>	1-17
A	<p>EP 1 104 782 A (ATOFINA) 6 juin 2001 (2001-06-06) alinéa '0047!; revendication 1</p>	16

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/000099

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5338502	A	16-08-1994	JP 3063864 B2	12-07-2000
			JP 4372639 A	25-12-1992
			DE 4220377 A1	07-01-1993
			FR 2677988 A1	24-12-1992
			GB 2257148 A , B	06-01-1993
EP 0189270	A	30-07-1986	CA 1254709 A1	30-05-1989
			EP 0189270 A2	30-07-1986
			JP 61205113 A	11-09-1986
			US 4770837 A	13-09-1988
US 4410482	A	18-10-1983	US 4444817 A	24-04-1984
			AR 241086 A1	31-10-1991
			CA 1146323 A1	17-05-1983
			DE 3068399 D1	09-08-1984
			EP 0015556 A1	17-09-1980
			HK 5485 A	25-01-1985
			JP 1644266 C	28-02-1992
			JP 55121017 A	17-09-1980
			JP 60014695 B	15-04-1985
			KE 3487 A	11-01-1985
			SG 83284 G	26-04-1985
EP 1104782	A	06-06-2001	FR 2801595 A1	01-06-2001
			BR 0006795 A	17-07-2001
			EP 1104782 A1	06-06-2001
			JP 2001200110 A	24-07-2001
			US 6538068 B1	25-03-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**